

УДК 661.961.1

В. Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук, с.н.с. ИПМаша НАНУ,
Харьков;

Н. Н. ЗИПУННИКОВ, канд. техн. наук, ст. преп. НТУ «ХПИ»;

Б. А. ТРОШЕНЬКИН, д-р техн. наук, с.н.с. ИПМаша НАНУ,
Харьков

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ СПЛАВОВ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

Рассмотрены основные принципы производства водорода из воды с использованием сплавов ферросиликоалюминия и ферросилиция. Выполнено технико-экономическое обоснование производства и применения ферросиликоалюминия. Даны рекомендации по использованию алюмокремниевых сплавов для получения водорода на автономных объектах. Приведен расчет прибыли металлургического производства с использованием сплавов ФС75 и ФСА25.

Ключевые слова: водород, сплавы ферросиликоалюминия, ферросилиций, автономные объекты, металлургическое производство.

Введение

Наиболее целесообразным способом производства водорода на отдаленных автономных объектах (метеостанции и аэростатные организации) является получение его из воды с использованием сплавов [1]. Перевозка водорода в баллонах на дальние расстояния включает в себя и негативные факторы, которые снижают надежность процесса производства: высокая стоимость перевозки, транспортировка баллонов с водородом через населенные пункты, что не всегда безопасно, поломка транспорта (человеческий фактор), неритмичность работы всего цикла.

Цель исследований. В данной работе приводятся экономические расчеты, показывающие возможную прибыль для металлургических и ферросплавных предприятий, которые должны заинтересовать металлургию в необходимости изготовления ферросиликоалюминия (ФСА).

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными и практическими задачами. Большой спрос, в частности на ферросиликоалюминий объясняется тем, что он полностью превосходит

по эффективности традиционные сплавы – ферросилиций и алюмокремниевые сплавы – при производстве рядовых марок стали на металлургических комбинатах. Универсальный раскислитель в процессе выплавки легированной стали заменяет все остальные ингредиенты. При выплавке комплексного сплава ФСА опробованы различные виды шихтовых материалов [2–5]. В последние годы чаще используются угольные породы, так как они содержат все компоненты, необходимые для выплавки ФСА (оксиды кремния, алюминия, железа и углерод), что позволяет решить стоимостные и экологические проблемы. Основные требования к углеотходам, применяемые для выплавки ферросиликоалюминия рассмотрены в работах [6, 7]. Главное преимущество ФСА заключается в том, что при электротермическом получении этого сплава единица массы алюминия обходится дешевле, чем при производстве электролитического алюминия. Кроме того, раскислительная способность кремния и алюминия значительно повышается при их совместном действии.

Наиболее подходящими для выплавки ФСА являются углеотходы четырех углеобогащательных фабрик Красноармейского района Донецкой области, которые характеризуются наличием в зольном остатке 24...28 % Al_2O_3 и 50...60 % SiO_2 . Содержание оксида железа не должно превышать 3...6 %. В ходе восстановительного процесса в электропечи железо восстанавливается практически полностью и увеличение его доли в шихте более 6 % сопровождается значительным снижением содержания кремния и алюминия в сплаве.

Материалы исследований. Исследовательскую кампанию по выплавке ФСА проводили в рудотермической печи мощностью 2,5 МВт цеха № 9 ОАО «Никопольский ферросплавный завод». Время проведения кампании составило трое суток. Процесс выплавки протекал практически без зашлаковки. Согласно проведенным балансовым плавкам среднесуточные затраты электроэнергии составили 12320 кВт·ч/т. Степень использования кремния – 86,6 %, алюминия – 71,5 %. Усредненный состав полученного металла, %: 44,698 Fe; 44,01 Si; 11,25

Al; 0,04 P; 0,002 S [7].

Определены равновесные температуры восстановления углеродом оксидов металлов, входящих в состав ферросиликоалюминия при равновесных условиях, соответствующих нулевому значению энергии Гиббса ($\Delta G^\circ = 0$), °C: 1544 – SiO₂, 2095 – Al₂O₃, 950 – Fe₂O₃.

Расчет прибыли ферросплавного производства. На первом этапе работ выполнен сравнительный анализ стоимостных показателей выплавки ферросилиция (ФС75) и ферросиликоалюминия (ФСА25) в плавильном цехе Стахановского завода ферросплавов (СЗФ).

В расчетах приняты удельные расходы сырья и электроэнергии по переделу на выплавке ферросиликоалюминия в электропечи мощностью 1,2 МВт бывш. Ермаковского завода ферросплавов и 2,5 МВт Никопольского завода ферросплавов.

Состав сплавов, масс. %: ФС75 – Fe – 25, Si – 75; ФСА 25 – Fe – 10, Si – 65, Al – 25. Сырьем для производства ФСА являются углеотходы.

Показатели промышленного производства ФС и ФСА определены для печи № 8 СЗФ мощностью 27 МВт. Себестоимость и стоимость сплавов рассчитана по ценам 2009 г. Результаты расчетов приведены в таблице 1 (корректировка расчета может быть выполнена после стабилизации цен на газ).

При переводе печи с выплавки ФС75 на выплавку ФСА25 стоимость расходуемого сырья в общей стоимости сплава снижается с 20 до 8 %, а цена затрачиваемой электроэнергии увеличивается с 53 до 61 %. Стоимость электроэнергии для ферросплавных заводов равна 29,4 долл. США за 1000 кВт/час, что соответствует международной практике [8]. При этом прибыль от продажи 1 т сплава возрастает с 12 % (ФС 75) до 21,5 % (ФСА 25). Повышение прибыли обусловлено тем, что в цену ФСА 25 включена стоимость алюминия по 1,2 доллара за килограмм. При использовании углеотходов стоимость выплавляемого ФСА составит 700–770 долл/т., в зависимости от марки сплава. В результате перехода с

выплавки ФС 75 на выплавку ФСА 25 СЗФ получит ежегодную прибыль в размере 2,4 млн. долл.

В случае строительства завода по производству ФСА необходимо закупить в России три руднотермических печи. Стоимость каждой печи мощностью 27 МВт составляет 12 млн. долларов США.

С учетом величины амортизации основных средств 6,9 % (табл. 1) срок окупаемости вложенного капитала составит 14 лет. При выпуске 50 тыс. т сплава ФСА в год ежегодная прибыль ферросплавных предприятий составит 8,2 млн. долларов. Кроме того, на каждую тонну ФСА может быть произведено 0,6 т метанола, т. е. 30 тыс. т/год. Прибыль от реализации метанола составит 1,2 млн. долл. в год.

По результатам опытно–промышленных плавов можно приступать к проектированию и строительству цехов по производству ФСА в Донбассе. Наиболее рационально строительство цехов с размещением их на поверхностных комплексах закрывающихся шахт с максимальным использованием высвобождающихся площадей и оборудования.

Расчет прибыли металлургического производства. Сравнительный анализ стоимостных показателей применения сплава ФСА 25 вместо сплава ФС 75 и чушкового алюминия выполнен ДонНИИЧермет (г. Донецк) и ОАО «Испат–Кармет» (Казахстан). В расчетах приняты удельные расходы сплавов, достигнутые при раскислении и модификации различных марок сталей на предприятиях ЗАО «Истил–ДМЗ» (г. Донецк) и ОАО «Испат–Кармет».

Таблица 1 – Оценка рыночной стоимости производства 19 тыс. т ФС75 или 14,5 тыс. т ФСА25 в условиях Стахановского завода ферросплавов (СЗФ)

Наименование статей	Расход				Цена, долл. США	Стоимость ФС75		Стоимость ФСА25		Годовой экономический эффект, тыс. долл. США
	на 1 т ФС 75	на все пр-во 19 тыс. т	на 1 т ФСА 25	на все пр-во 14,5 тыс. т		1 т сплава, долл. США	Всего пр-ва, тыс. долл. США	1 т сплава, долл. США	Всего пр-ва, тыс. долл. США	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Сырье и материалы:										
- кварцит	2,35	44650	0,74	10730	6,0	14,1	267,9	4,44	64,38	203,52
- уголь высококозольный	0,0	0,0	2,8	40600	16,0	0,0	0,0	44,8	649,6	-649,6
- кокс	0,86	16340	0,0	0,0	90,0	77,4	1470,6	0,0	0,0	1470,6
- стружка стальная	0,21	3990	0,0	0,0	75,0	15,75	299,25	0,0	0,0	299,25
Итого	3,42	64980	3,54	51330	187,0	107,25	2037,75	49,24	713,98	1323,77
2. Расходы по переделу, электроэнергии, тыс. кВт/ч	9,65	183350	12,5	181250	29,4	283,71	5390,49	367,5	5328,75	61,25
- электродная масса, т	0,06	1140	0,08	1160	449,8	27	513	36	522	-9
- электроды	0,01	190	0,01	145	350	3,5	66,5	3,5	50,75	15,75
3. Заработная плата						30	570	39,3	570,0	0,0
4. Амортизация основных средств (6,9 %)						43,7	830,0	57,25	830,0	0,0
5. Общезаводские расходы						21,6	410,0	28,3	410,0	0,0
6. Прочие расходы						17,9	340,0	23,5	340,0	0,0
Итого технологическая себестоимость						534,6	10157,7	604,6	8766,5	1391
Товарная продукция						600	11400	770	11165	
Прибыль (+), убыток (-)						65,4	1242,6	165,4	2398,3	

В настоящее время на одну тонну раскисленной стали расходуется 6,4 кг сплава ФС 5 и 1,5 кг чушкового алюминия. Опытным путем установлено, что лучшее качество стали достигается при использовании в качестве раскислителя сплава ФСА в количестве 3 кг на одну тонну стали. Расчет экономического эффекта основан на том факте, что за счет лучшей усваиваемости сплава ФСА расход кремния в сравнении со сплавом ФС75 сокращается на 20–25 %, а расход алюминия на 50–70 %.

В результате на каждой тонне раскисляемой стали получают экономический эффект в размере 0,7 доллара США. Принимая минимальное значение 0,7 долл. США при использовании 5 кг ФСА на одну тонну стали получаем общий экономический эффект от применения одной тонны ФСА не менее 140 долл./т. При производстве 50 тыс. тонн сплава ФСА в год металлурги получают экономический эффект в размере не менее 7 млн. долл/год. С учетом потребности металлургических заводов СНГ (300 тыс. т год) экономический эффект составит почти 42 млн. долларов в год.

Исследование процесса получения водорода из воды с использованием сплавов ФСА и ФС. В настоящее время для производства водорода в автономных условиях применяют силиколевый способ с использованием стандартного сплава ФС75 (Fe–20...25, Si–74...80, Al–0.6, Cr–0.5, P–0.05, S–0.03 (ГОСТ 1415–70). В качестве реагентов используют воду и едкий натр (NaOH) [1].

Для производства 1 м³ водорода используют 1 кг сплава ферросилиция (ФС75) и 0,5 кг NaOH. Вместо ФС75 целесообразно использовать сплав ФСА, который выплавляют из неорганических компонентов угля. Ориентация на угольные месторождения при получении химических реагентов для производства водорода является экономически наиболее обоснованным.

Нами проведены исследования химической активности сплавов ФСА, как полученных восстановлением оксидов неорганической части украинских углей (ФСА11 и ФСА16), так и синтетических, производимых промышленностью сплавлением чистых компонентов (ФСА17, ФСА18 и ФСА34) [9–12]. Скорость вытеснения водорода из водных растворов щелочи сплавами ФСА 11 и ФСА 16 в 1,8–2 раза, и полнота реакции на 15–20 % выше, чем у синтетических сплавов. Макси-

мальная скорость выделения водорода зафиксирована – $7,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ у ФСА11 и $13,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ у ФСА16, при этом температура в реакторе достигает 350°C .

Высокая активность сплавов из неорганической части угля обусловлена наличием широкого ряда микропримесей металлов (основные – титан, магний, марганец, кальций), изначально содержащихся в угле. Применение сплавов, выплавленных из неорганической части угля (ФСА11 и ФСА16), позволяет примерно вдвое сократить расход щелочи и воды. При этом продукты реакции свободно удаляются из газогенератора.

Рассмотренный силиколевый метод применяют для получения водорода в автономных условиях. Перевод реакторных установок на предлагаемую технологию с применением вместо стандартного сплава ФС 75 высокоэффективных аморфно–кристаллических сплавов ФСА, получаемых из неорганической части угля, а также сплавов с добавками бария позволяет сократить материальные затраты на получение водорода на 15...20 %.

Стоимость водорода, полученного электролизом воды, составляет 6000 долл/т. [13]. Около 10000 тонн ФСА необходимо для производства водорода автономными потребителями. Количество полученного водорода с указанного объема ФСА25 составит примерно $14,3 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ (с 1 кг Si– $1,6 \text{ м}^3 \text{ H}_2$, 1 кг Al– $1,2 \text{ м}^3 \text{ H}_2$, 1 кг Fe– $0,4 \text{ м}^3 \text{ H}_2$). Стоимость 1 тонны водорода, полученной силиколевым способом с использованием сплава ФСА25, составляет примерно 7000 долл/т. Рассмотренный способ производства водорода является незаменимым на отдаленных территориях.

Выводы по данному исследованию и перспективы дальнейшего развития данного направления.

1. Рассмотрены основные сферы использования сплавов ФСА. Определены наиболее подходящие для выплавки ФСА углеотходы, которые характеризуются наличием в зольном остатке 24...28 % Al_2O_3 и 50...60 % SiO_2 . Определены равновесные температуры восстановления углеродом оксидов металлов, входящих в состав ферросиликоалюминия, $^\circ\text{C}$: 1544 – SiO_2 , 2095 – Al_2O_3 , 950 – Fe_2O_3 .

2. Выполнен расчет прибыли ферросплавного производства с

оценкой выплавки сплавов ФС 75 и ФСА 25 в плавильном цехе Стахановского завода ферросплавов. При переводе печи с выплавки ФС 75 на выплавку ФСА 25 стоимость расходуемого сырья в общей стоимости сплава снижается с 20 до 8 %, а стоимость затрачиваемой электроэнергии увеличивается с 53 до 61 %. Прибыль от продажи 1 т сплава возрастает с 12 % (ФС 75) до 21,5 % (ФСА 25).

3. Расчет прибыли металлургического производства показал, что лучшее качество стали достигается при использовании в качестве раскислителя сплава ФСА в количестве 3–5 кг на одну тонну стали. Экономический эффект основан на том факте, что за счет лучшей усваиваемости сплава ФСА расход кремния в сравнении со сплавом ФС75 сокращается на 20–25 %, а расход алюминия на 50–70 %.

4. Проведен анализ процесса получения водорода из воды с использованием сплавов ферросиликоалюминия и ферросилиция. Установлены наиболее эффективные сплавы для производства водорода (ФСА11 и ФСА16), полученные из углеотходов. Рассматриваемый способ производства водорода наиболее незаменимым на отдаленных территориях, где доставка водорода в баллонах затруднена.

Список литературы: 1. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ–45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с. 2. *Емлин Б.И., Манько В.И.* Выплавка ферросиликоалюминия из высокозольных углей Экибастуза // *Сталь*. – 1979. – № 4. – С. 76. 3. *Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И.* Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с. 4. *Друинский М.И., Жучков В.И.* Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 208 с. 5. *Нурумгалиев А.Х.* Использование золы углей при выплавке ферросиликоалюминия / Новая технология и техническое перевооружение ферросплавного производства (Научные тр. НИИМ). – Челябинск: Металлургия, 1989. – С. 52–55. 6. *Литвиненко А.И.* Требования к углеотходам, применяемым для выплавки ферросиликоалюминия / *А.И. Литвиненко, В.А. Громов, С.В. Янко, А.И. Кабанов, Б.А. Трошенькин* // Тр. Запорожской государственной инженерной академии. – 2003. – № 7. – С. 38–40. 7. *Литвиненко О.И.* Виплавлення феросилікоалюмінію з відходів збагачення вугілля / *О.И. Литвиненко, В.А. Громов, С.В. Янко, Е.С. Чупріна, Б.О. Трошенькін* // Тр. Запорожской государственной инженерной академии. – 2004. – № 10. – С. 33–37. 8. *Барьяхтар В.Г.* Двадцать первый век: производство энергии, уровень жизни, экология проблемы / *Геофизический ж-л*. – К.: 2006. № 3. Т. 28. – С. 7–8. 9. *Jurmanov V.A., Troshenkin B.A.* Automatic facility for generation of hydrogen from water using aluminium/silicic fusion // WMO Techn. Conf. on Instruments and Meth. of Observ. (TECO-92). – Vienna, Austria, 11–15 May 1992, – Rep. No. 462. – P. 77–80. 10. *Трошенькин В.Б.* Совершенствование процесса и реактора по

производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 17 с. **11.** *Зипунников Н.Н.* Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / *Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенкин* // Интегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХП», 2009. – № 4. – С. 35–42. **12.** *Трошенкин В.Б.* Сравнительный анализ способов автономного производства водовода / *В.Б. Трошенкин, Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенкин* // Интегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – № 1. – С. 92–95. **13.** Водородная энергетика – ЭнергоРесурс <http://energetyka.com.ua/slovarterminov/465-vodorodnaya-energetika>

Поступила в редколлегию 15.01.13

УДК 661.961.1

Технико-экономическое обоснование производства и применения сплавов ферросиликоалюминия для получения водорода из воды / В. Б. Трошенкин, Н. Н. Зипунников, Б. А. Трошенкин // Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження в наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХП». 2013. – № 9 (983). – С. 24–32. Бібліогр.: 13 назв.

Розглянуто основні принципи виробництва водню з води з використанням сплавів ферросиликоалюмінію та ферросиліцію. Виконано техніко-економічне обґрунтування виробництва і застосування ферросиликоалюмінію. Надані рекомендації по використанню алюмокремнієвих сплавів для отримання водню на автономних об'єктах. Приведено розрахунок прибутку металургійного виробництва з використанням сплавів ФС75 та ФСА25.

Ключові слова: водень, сплави ферросиликоалюмінію, ферросиліцій, автономні об'єкти, металургійне виробництво.

The main principles for production of hydrogen from water with use of alloys ferro-silicic-aluminum and ferrosilicon are considered. The feasibility report on manufacture and use of ferro-silicic-aluminum is executed. The recommendations on use of aluminum-silicic alloys on autonomous objects for reception of hydrogen are given. The profit of metallurgical manufacture with use of alloys FS75 and FSA25 is resulted.

Key words: hydrogen, ferro-silicic-aluminum alloys, ferrosilicon, autonomous objects, metallurgical manufacture.